

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Bibliographic Information

Thiophene oligomers and their preparation. Wakita, Katsuya; Hotta, Osamu; Soga, Sanemori; Sonoda, Nobuo. (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1990), 10 pp. CODEN: JKXXAF JP 02250881 A2 19901008 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 89-72431 19890324. CAN 114:143127 AN 1991:143127 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u> <u>No.</u>	<u>Kind</u> <u>Date</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
JP 02250881 1989-72431	A2 19890324	19901008	JP

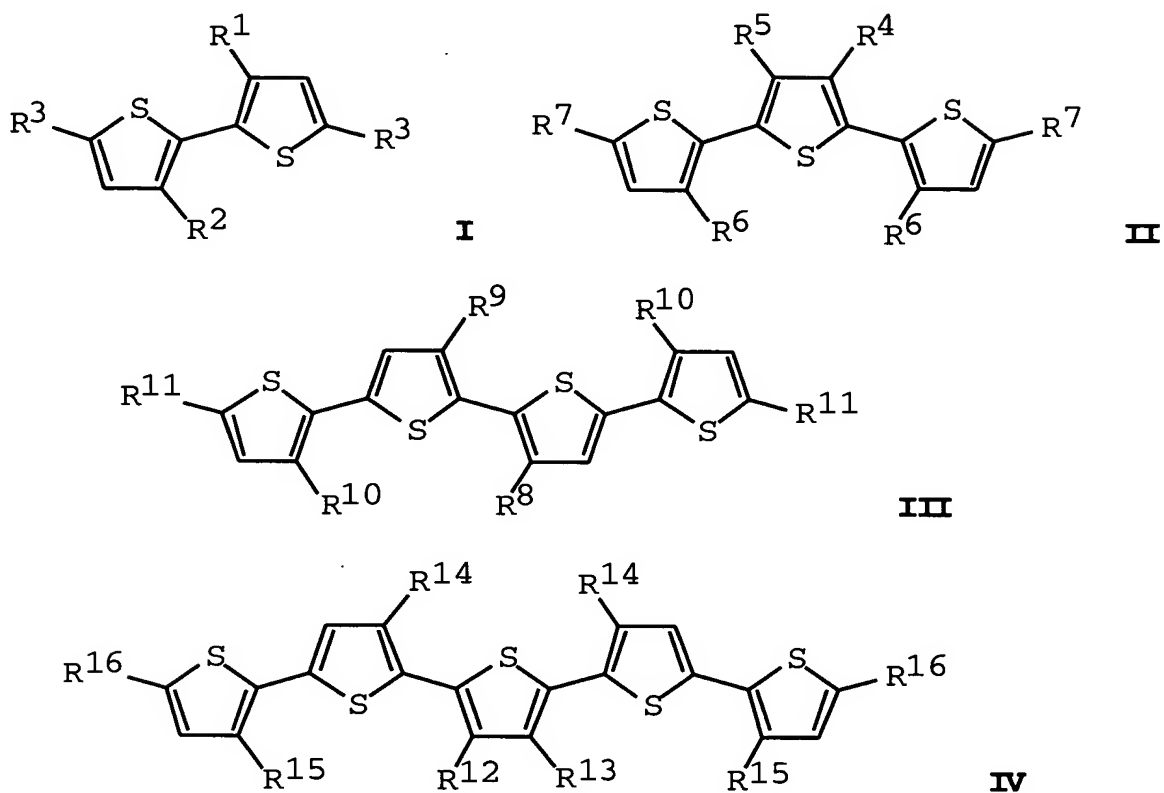
Priority Application

JP 1989-72431	19890324
---------------	----------

Abstract

Bithiophenes I ($R_1 - R_3 = H$, $C \leq 30$ hydrocarbyl; at least one of $R_1 - R_3 \neq H$), terthiophenes II ($R_4 - R_7 = H$, $C \leq 30$ hydrocarbyl; at least one of $R_4 - R_7 \neq H$), quaterthiophenes III ($R_8 - R_{11} = H$, $C \leq 30$ hydrocarbyl; at least one of $R_8 - R_{11} \neq H$), quinquethiophenes IV ($R_{12} - R_{16} = H$, $C \leq 30$ hydrocarbyl; at least one of $R_{12} - R_{16} \neq H$), useful in (opto)electronics and having high soly., were prepd. by coupling of 2,5-dihalothiophenes, 5,5'-dihalo-2,2'-bithiophenes, 5,5''-dihalo-2,2':5',2''-terthiophenes, or their β - $C \leq 30$ hydrocarbyl-substituted derivs. with (substituted) 2-thienylmagnesium iodide in the presence of Ni catalysts or by coupling of 5,5'-dihalo-2,2'-bithiophenes, 5,5''-dihalo-2,2':5',2''-terthiophenes, 5,5'''-dihalo-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophenes, 5,5''''-dihalo-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophenes, or their β - $C \leq 30$ hydrocarbyl-substituted derivs. with $C \leq 30$ hydrocarbylmagnesium halides in the presence of Ni catalysts; brominated thiophene oligomer precursors were prepd. by bromination with N-bromosuccinimide (V) in active H-contg. solvents or in the presence of Lewis acids. 2-Iodothiophene was added dropwise to Mg in Et₂O under stirring and the Grignard reagent was treated with bis(1,3-diphenylphosphinopropane)nickel(II) chloride (VI) and 5,5'-dibromobithiophene under reflux at 50-60° for 3 h to give $\geq 95\%$ quaterthiophene (VII). A CHCl₃ soln. of VII was treated with V in CHCl₃ for 12 h to give 5,5'''-dibromoquaterthiophene, which in Et₂O was treated with VI and

Me(CH₂)₅MgBr for 3 h to give 5,5'''-dihexyl- α -quaterthiophene.



⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月8日

C 07 D 333/18
333/08
// B 01 J 31/24
C 07 B 61/00

3 0 0

7822-4C
7822-4C

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全10頁)

⑮ 発明の名称 チオフェンオリゴマー及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-72431

⑰ 出 願 平1(1989)3月24日

⑱ 発 明 者	脇 田 克 也	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	堀 田 収	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	曾 我 眞 守	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	園 田 信 雄	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝	外1名	

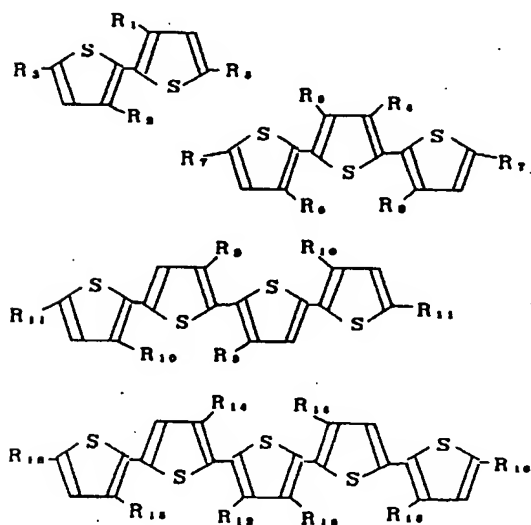
明 細 書

1. 発明の名称

チオフェンオリゴマー及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記の構造式のうち、いずれかをとるチオフェンオリゴマー。



R_n (n=1~16)は水素原子及び炭素数30以下の炭化水素基。但しR_nが全て水素である場合を除く。

(2) 2,5-ジハロゲンチオフェン、5,5'-ジハロゲン-2,2'-ビチオフェン、5,5'-ジハロゲン-2,2':5',2''-ターチオフェンまたはそれらのβ位の炭素が炭素数30までの炭化水素基で適当に置換された誘導体のうちから選ばれた化合物と、2-チェニルマグネシウムヨードまたは2-チェニルマグネシウムヨードの3位の炭素が炭素数30までの炭化水素基で置換された誘導体とをニッケル触媒の存在下で組合わせることを特徴とするチオフェンオリゴマーの製造方法。

(3) 5,5'-ジハロゲン-2,2'-ビチオフェン、5,5'-ジハロゲン-2,2':5',2''-ターチオフェン、5,5'-ジハロゲン-2,2':5',2''':5'',2''-クォーターチオフェン、5,5'-ジハロゲン-2,2':5',2''':5'',2''':5''',2''-クインキチオフェンまたはそれらのβ位の炭素が炭素数30までの炭化水素基で適当に置換された誘導体のうちから選ばれた化合物と炭素数30までの炭化水素基を持つ炭化水素マグネシウムハロゲン

ドとをニッケル触媒の存在下で縮合させることを特徴とするチオフェンオリゴマーの製造方法。

(4) α - α' 結合で互いに結合した2量体から5量体までのチオフェンオリゴマーの両端の α 位の2つの水素を、活性水素を持つ溶媒またはルイス酸系溶媒中においてN-ブロモコハク酸イミドでブロム置換することを特徴とするブロム化チオフェンオリゴマーの製造方法。ただし、上記のチオフェンオリゴマーの β 位の炭素は炭素数30までの炭化水素基で置換されていてもよいものとする。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、チオフェンオリゴマー及びその製造方法に関し、本発明のチオフェンオリゴマーは、エレクトロニクス及び光エレクトロニクスの分野などに供される。

従来の技術

従来、チオフェンオリゴマー及びその誘導体が数多く報告され、これらの製造の試みも数多くなされている。チオフェンオリゴマーの製造方法と

して例えば、ブロム化されたチオフェンと銅粉とを非プロトン性極性溶媒中で加熱、反応させることによる三量体オリゴチオフェンの製造法〔特開昭50-49273号公報〕、フリーデルクラフツ反応を用いてオリゴチオフェンを製造する方法(J. Nakayama et al., 'ヘテロサイクルズ', 26, 10(1987))などが含まれる。また例えば、ニッケル-フォスフィン化合物を触媒としてグリニャール試薬をカップリングさせチオフェンオリゴマー及びチオフェン誘導体を製造する方法も報告されている(K. Tamao et al., 'テトラヘドロン', 38, 22(1982))。

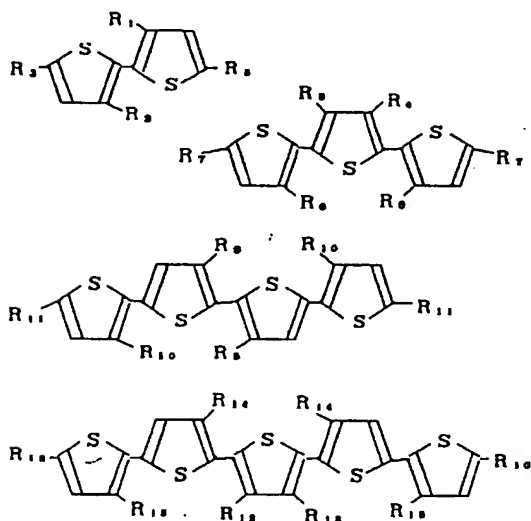
発明が解決しようとする課題

ところが、上述の従来製造されたチオフェンオリゴマーは重合度が上がるにつれて、例えば溶解性が悪くなり産業上の利用価値の低下を招く。またこれらのオリゴマーの製造において従来の方法は、一般に多段階反応であるかまたは反応の効率が悪いために収率が低く、さらには副生成物の含有量が無視し得ないほど大きいために精製の困難などを招くなどの欠点が多い。

本発明は、このような従来の技術がもつ課題を解決して、溶解性の良好な新規なチオフェンオリゴマー及びこれらを収率良く与える行程数が少ない製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

本発明のチオフェンオリゴマーは、下記の構造式のうち、いずれかをとることを特徴とする。



また、チオフェンオリゴマーの製造方法は、2,5-ジハロゲノチオフェン、5,5'-ジハロゲノ-2,2'-ビチオフェン、5,5"-ジハロゲノ-2,2':5',2"-ターチオフェンまたはそれらの β 位の炭素が炭素数30までの炭化水素基で適当に置換された誘導体のうちから選ばれた化合物と、2-チエニルマグネシウムヨードまたは2-チエニルマグネシウムヨードの3位の炭素が炭素数30までの炭化水素基で置換された誘導体とをニッケル触媒の存在下で縮合させることを特徴とする。

作用

本発明におけるチオフェンオリゴマーは、側鎖の炭化水素基の存在のためにこれらの側鎖のない従来のチオフェンオリゴマーに比べてたとえば良好な溶解性などの優れた性質を示す。これは、側鎖に炭化水素基を導入することで、オリゴマー分子間の距離が離れ分子が動きやすくなること、また、側鎖の炭化水素基が種々の配置を取ることにより、分子の自由度が増加し溶解性が良くなるものとする。

また、本発明のチオフェンオリゴマーの製造方法では従来の難点を解決し、5量体までのチオフェンオリゴマーを効率よく与える製造方法を提供する。すなわち、本発明ではグリニヤール試薬としてチェニルマグネシウムヨードまたはその誘導体を用いてグリニヤール反応の効率を高め、チオフェンオリゴマーを収率よく得た。また、5,5'-ジハロゲン-2,2'-ピチオフェン、5,5"-ジハロゲン-2,2':5',2"-ターチオフェン、5,5"-ジハロゲン-2,2':5',2"-クオーターチオフェン、5,5"-ジハロゲン-2,2':5',2":5",2":5",2"-クインキチオフェンまたはそれらのβ位の炭素が炭素数30までの炭化水素基で適当に置換された誘導体のうちから選ばれた化合物と炭素数30までの炭化水素基を持つ炭化水素マグネシウムハロゲン化物とをニッケル触媒の存在下で効率よく縮合させ得ることを見いだした。

実施例

以下に実施例によって、本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例において用いるチオフェ

2(1969))において酢酸とクロロホルムとの混合溶媒中でピチオフェンをN-ブロモコハク酸イミドを用いて硫黄のα位の炭素をブロモ化する方法が開示されている。しかし、この方法によって3量体以上のチオフェンオリゴマーをブロモ化する場合は、酢酸の使用によるこれらのオリゴマーの反応溶媒中での溶解性の低下のために十分に高純度のものが得られない。また、二量体のブロム化においても、酢酸の使用による生成物の汚染や酢酸の除去の困難などの問題点があり好ましくない。

発明者らは、これらの難点の解決を検討した結果、活性水素を持つ溶媒または、ルイス酸系溶媒中でのN-ブロモコハク酸イミドによるブロモ化が優れた結果を与えることをみいだした。ここで活性水素を持つ溶媒としてアルコール、アルデヒド、フェノール類およびギ酸が有効に用いられる。アルコールの中にはメタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、ジメチルホルムアルデヒドなどがある。また、

ンオリゴマー及びそのジプロモ体において、チオフェン環は互いにα-α'結合で結合した物のみを取り扱う。また本発明に関するチオフェンオリゴマーの製造において用いるニッケル触媒として、ビス(1,3-ジフェニルフォスフィノプロパン)ニッケル(II)クロライドが特に優れた結果を与える。また、これらのチオフェンオリゴマーの製造における反応溶媒として、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランやアニソールなどの脂肪族もしくは芳香族エーテルが有効に用いられる。この中でも特に、ジエチルエーテルを用いた場合は、高純度のチオフェンオリゴマーが収率よく得られる。

さらに、本発明においては特にチオフェンオリゴマーのジハロゲン化合物を初めとする出発物質の精製が肝要となる。これは、出発物質が十分に純度が高くない場合には、いろいろな重合度のオリゴマーが混在するために後の工程での精製が困難になるためである。

従来、たとえばクロックらの手法[R. M. Crook (K. elloug) et al., ジョーナル オブ オーガニック ケミストリー, 34,

ルイス酸系溶媒としては、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼンなどのハロゲン置換ベンゼンやニトロベンゼン、ベシゾニトリルなど電子吸引性の置換基によって置換されたベンゼンもしくは塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシドなどクロル基、ケトン基、シアノ基、スルホキシド基などの電子吸引基が置換した炭化水素系溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、たとえば出発物質の溶解性などに応じて適当に選択し得る。また、混合して使用することも可能である。これらの溶媒を使用することで収率が向上し、高純度のチオフェンオリゴマーのジプロモ化合物を得た。

これらの溶媒が有効である理由は、必ずしも明確ではないが、活性水素あるいはルイス酸系溶媒における電子欠乏部が親電子的なブロム化反応を促進し、副反応をとまわずに純度の高いジプロモ体を与えるためであると解釈し得る。

実施例 1

滴下ロートと冷却器をとりつけた3口フラスコに、ビス(1,3-ジフェニルフォスフィノプロパン)ニッケル(II)クロライド0.00004mol(0.020g)、ジエチルエーテル150ml、2モル濃度のn-ヘキシルマグネシウムブロマイドのジエチルエーテル溶液30mlを加え、スターラーで攪拌しながら、滴下ロートをとおして3-ブロモチオフェン0.05mol(4.7ml)を滴下した。1時間程度攪拌をおこない、溶液が黄褐色に変化した後、反応液を加熱して、さらに還流下に3時間攪拌を続けた。この後、反応液を冷却しながら塩酸を加え過剰のグリニャール試薬を分解し、炭酸水素ナトリウム溶液と純水で洗浄した。さらに、減圧蒸留(約0.1Torr)することにより無色の純粋な3-ヘキシルチオフェンを得た。

次いで、滴下ロートと冷却器をとりつけた3口フラスコに、N-ブロモコハク酸イミド0.033mol(5.870g)を氷酢酸30mlに溶解させ、スターラーで攪拌しながら、滴下ロートをとおして0.028molの3-ヘキシルチオフェン(5.00ml)をクロロホルム30

mlに溶解させた溶液を滴下した。1時間の攪拌で溶液が黄色透明に変化した後、反応液を加熱して還流下に3時間攪拌を続けた。還流後の反応溶液を減圧蒸留(約0.1Torr)することにより無色の純粋な2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンを得た。

さらに、滴下ロートと冷却器をとりつけた3口フラスコに金属マグネシウム0.0024mol(0.058g)、ジエチルエーテル100mlを加え、滴下ロートをとおして2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェン0.0024mol(0.39ml)を滴下した。20時間攪拌することにより、金属マグネシウムが完全に消失し、3-ヘキシル-2-チエニルマグネシウムブロマイドからなるグリニャール試薬を得た。

一方、同様に滴下ロートと冷却器をとりつけた3口フラスコに、N-ブロモコハク酸イミド0.027mol(4.720g)、メタノール100mlを加え、スターラーで攪拌しながら、ピチオフェン0.011mol(1.830g)を添加した。1時間の攪拌で溶液が黄褐色に変化した後、沈殿生成物をろ過させ純水で洗浄することで白色粉末の2,5-ジブロモピチオフェンの結

晶を得た。

この後、あらかじめ調製した3-ヘキシル-2-チエニルマグネシウムブロマイドのジエチルエーテル溶液中にビス(1,3-ジフェニルフォスフィノプロパン)ニッケル(II)クロライド0.00004mol(0.020g)を加え、スターラーで攪拌しながら、滴下ロートをとおして2,5-ジブロモピチオフェン0.001mol(0.389g)のジエチルエーテル溶液50mlを滴下した。30分の攪拌で溶液が黄褐色に変化した後、反応液を加熱して還流下に4時間攪拌を続けた。この後反応液中の沈殿物をろ過し、メタノールで洗浄して溶解性の良好な赤褐色生成物を得た。赤外分光分析(第1図)から、この生成物が3,3-ジヘキシルクオターチオフェンであることを確認した。

従来のクオターチオフェンでは例えばクロロホルムに対して0.01M(約3g/l)程度しか溶解しないのに対し、本実施例で作製した3,3-ジヘキシルクオターチオフェンにおいてはほぼ1M(約300g/l)程度溶解することを確認した。

実施例 2

滴下ロートと冷却器をとりつけた3口フラスコにN-ブロモコハク酸イミド0.0017mol(0.3g)、メタノール20mlを加え、スターラーで攪拌しながら溶解させた。次いでメタノール20mlに溶解させたピチオフェン0.00048mol(0.080g)を滴下ロートをとおして滴下した。3時間程度攪拌を続け、反応液の色が茶褐色に変化し白色の結晶沈殿物を得た。これをろ過して、メタノールで再結晶し白色の5,5'-ジブロモピチオフェンの結晶を得た。

また再結晶体をろ過した後の残液から、ロータリーエバポレータでメタノールを除去して得た固形物を水で十分に洗浄して同様に白色の5,5'-ジブロモピチオフェンの結晶を得た。このものと再結晶で得たものとの総和は、理論収量にほぼ一致し、5,5'-ジブロモピチオフェンが定量的に生成していることを確認した。

従来の氷酢酸・クロロホルム混合反応溶媒を用いた場合ではロータリーエバポレータを用いて溶媒を除去する際に氷酢酸が除去し難く、得られた生成物も緑色を呈し不純物を多く含んでいた。こ

れに対して、本法では高純度の5,5'-ジプロモビチオフェンが高収率で得られ、薄層クロマトグラフィーによる分析においても5,5'-ジプロモビチオフェンに由来する単一のスポットのみを確認した。赤外分光分析(第2図)から、この生成物が5,5'-ジプロモビチオフェンであることを確認した。

実施例3

滴下ロートと冷却器をとりつけた3口フラスコにN-プロモコハク酸イミド0.0094mol(1.670g)、アセトン120mlを加え、スターラーで攪拌しながら溶解させた。次いでこの溶液にアセトン120mlにターチオフェン0.00375mol(0.932g)を溶解させた溶液を滴下ロートをとおして滴下した。12時間程度攪拌を続け、これをろ過した後、アセトンで再結晶し黄緑色の5,5"-ジプロモターチオフェンの結晶を得た。実施例2と同様に従来例に比べ、本法では高純度の5,5"-ジプロモターチオフェンが得られ、薄層クロマトグラフィーによる分析においても5,5"-ジプロモターチオフェンに由来する単一のスポットのみを確認した。また、ろ過後の残液から、

ロマトグラフィーによる分析においても5,5-ジブロモクオターチオフェンに由来する単一のスポットのみを確認した。また、ろ過後の残液から、ロータリーエバポレータでクロロホルムを除去して得た固形物を水で十分に洗淨して同様に黄色の5,5-ジブロモクオターチオフェンの結晶を得た。このものと再結晶で得たものとの総和は、理論収量にほぼ一致し、5,5-ジブロモクオターチオフェンが定量的に生成していることを確認した。赤外分光分析(第4図)から、この生成物が5,5-ジブロモクオターチオフェンであることを確認した。

実施例5

滴下ロートと冷却器をとりつけた3口フラスコに金属マグネシウム0.15mol(3.645g)、ジエチルエーテル150mlを加え、スターラーで攪拌しながら、ジエチルエーテル150mlに2-ヨードチオフェン0.15mol(31.500g)を溶解させた溶液を滴下ロートをとおして滴下した。その後、ビス(1,3-ジフェニルフォスフィノ)プロパン)ニッケル(II)クロライド0.0006mol(0.030g)を投入してから、2,5-ジプロモ

ロータリーエバポレータでアセトンを除去して得た固形物を水で十分に洗淨して同様に黄緑色の5,5"-ジプロモターチオフェンの結晶を得た。このものと再結晶で得たものとの総和は、理論収量にほぼ一致し、5,5"-ジプロモターチオフェンが定量的に生成していることを確認した。赤外分光分析(第3図)から、この生成物が5,5-ジプロモターチオフェンであることを確認した。

実施例4

滴下ロートと冷却器をとりつけた3口フラスコにN-プロモコハク酸イミド0.00625mol(1.110g)、クロロホルム120mlを加え、スターラーで攪拌しながら溶解させた。次いでこの溶液にクロロホルム120mlにクオターチオフェン0.0025mol(0.826g)を加え、加熱し溶解させた溶液を滴下ロートをとおして滴下した。12時間程度攪拌を続け、これをろ過した後、クロルベンゼンで再結晶し黄色の5,5-ジブロモクオターチオフェンの結晶を得た。実施例2と同様に従来例に比べ、本法では高純度の5,5-ジブロモクオターチオフェンが得られ、薄層ク

チオフェン0.12mol(6.75ml)を滴下ロートをとおして滴下し、3時間程度攪拌を続けながら加熱して還流させた。この後、反応液を炭酸水素ナトリウム水溶液と純水で洗淨し、ロータリーエバポレータでジエチルエーテルを除去して黄色のターチオフェン粗結晶を得た。これをメタノールで再結晶させて、淡黄色の結晶を得た。

従来の手法では収率が80%程度で副生成物が多く薄層クロマトグラフィーによる分析においても複数個のスポットが現れ精製が困難であったが、本手法を用いることにより95%以上の収率で高純度のターチオフェンが得られた。薄層クロマトグラフィーによる分析においてもターチオフェンに由来する単一のスポットのみを確認した。元素分析(表1)と赤外分光分析(第5図)から、この生成物がターチオフェンであることを確認した。元素分析結果は表1のとおりである。

表1 クォーターチオフェンの元素分析

	C [%]	H [%]	S [%]
計算値	58.1	3.2	38.7
実測値	57.7	3.2	38.4

実施例6

滴下ロートと冷却器をとりつけた3口フラスコに金属マグネシウム0.012mol(2.520g)、ジエチルエーテル40mlを加え、スターラーで攪拌しながら、2-ヨードチオフェン0.012mol(1.956g)を滴下ロートをとおして滴下した。金属マグネシウムが完全に消失した後、ビス(1,3-ジフェニルフォスフィノプロパン)ニッケル(II)クロライド0.00008mol(0.040g)と5,5'-ジプロモピチオフェン0.005mol(1.619g)を順次に添加し、3時間程度攪拌を続けながら50~80度で反応液を加熱、還流させ茶褐色のクォーターチオフェン粗結晶を得た。粗結晶を純水とメタノールで十分に洗浄し、クロルベンゼンを

滴下ロートと冷却器をとりつけた3口フラスコに金属マグネシウム0.005mol(0.121g)、ジエチルエーテル150mlを加え、スターラーで攪拌しながら、2-ヨードチオフェン0.005mol(1.05g)を滴下ロートをとおして滴下した。その後、ビス(1,3-ジフェニルフォスフィノプロパン)ニッケル(II)クロライド0.00008mol(0.03g)と、5,5'-ジプロモターチエニル0.001mol(0.406g)を順次に添加し、3時間程度攪拌を続けながら50~80度で加熱、還流させ橙色のクインキチオフェン粗結晶を得た。この粗結晶を純水とメタノールで充分洗浄し、クロルベンゼンで再結晶させ黄金色の結晶を得た。

従来の手法では、副生成物が多く精製が困難で収率も低かったが、本手法を用いることにより95%以上の収率で高純度のクインキチオフェンが得られた。再結晶を施す前の粗生成物の薄層クロマトグラフィーによる分析においてもクインキチオフェンに由来する単一のスポットのみを確認した。元素分析(表3)と赤外分光分析(第7図)から、この生成物がクインキチオフェンであることを確認

用いて再結晶させ、黄金色の結晶を得た。

従来の手法では収率が約60%と低く、薄層クロマトグラフィーによる分析においても副生成物に由来する複数のスポットが現れ精製が困難であったが、本手法を用いることにより95%以上の収率で高純度のクォーターチオフェンが得られた。再結晶を施す前の粗生成物の薄層クロマトグラフィーによる分析においてもクォーターチオフェンに由来する単一のスポットのみを確認した。元素分析(表2)と赤外分光分析(第6図)から、この生成物がクォーターチオフェンであることを確認した。元素分析結果は表2のとおりである。

表2 クォーターチオフェンの元素分析

	C [%]	H [%]	S [%]
計算値	58.2	3.0	38.8
実測値	57.0	2.9	35.0

実施例7

した。元素分析結果は表3のとおりである。

表3 クインキチオフェンの元素分析

	C [%]	H [%]	S [%]
計算値	58.3	2.9	38.8
実測値	57.8	2.9	38.1

実施例8

滴下ロートと冷却器をとりつけた3口フラスコに5,5'-ジプロモクォーターチオフェン0.0005mol(0.244g)、蒸留したジエチルエーテル15mlを加えスターラーで攪拌しながら、ビス(1,3-ジフェニルフォスフィノプロパン)ニッケル(II)クロライド0.00002mol(0.01g)粉末を反応容器中に加え、次いで2.0モル濃度のヘキシルマグネシウムブロマイド2.5mlを滴下ロートをとおして滴下した。3時間程度攪拌しながら還流した後、反応液を塩酸で処理し、さらに炭酸水素ナトリウム水溶液と純水で洗

淨し、ロータリーエバポレーターでジエチルエーテルを除去して5,5-ジヘキシルクオターチオフェンの結晶を得た。薄層クロマトグラフィーによる分析においても5,5-ジヘキシル-2,2':5',2":5",2-クオターチオフェンに由来する単一のスポットのみを確認した。

発明の効果

本発明によれば、溶解性のよいチオフェンオリゴマーを得ることができ、また高い収率でチオフェンオリゴマー及びその誘導体を製造することができる。

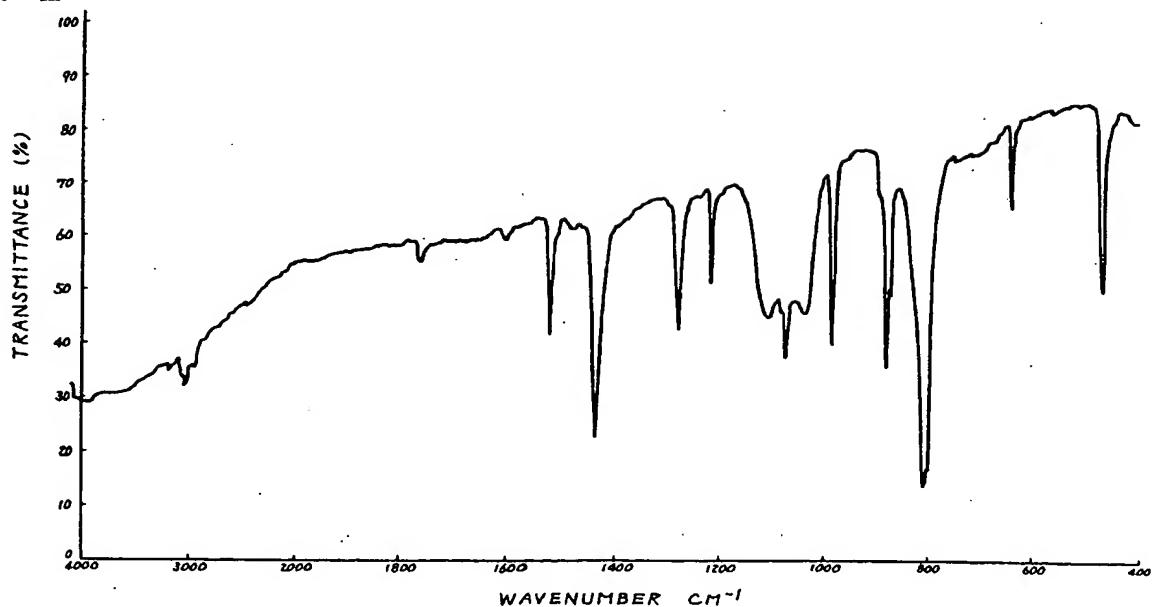
4、図面の簡単な説明

第1図は3,3-ジヘキシルクオターチオフェンの赤外分光スペクトルを示す図、第2図は5,5'-ジプロモビチオフェンの赤外分光スペクトルを示す図、第3図は5,5"-ジプロモターチオフェンの赤外分光スペクトルを示す図、第4図は5,5-ジプロモクオターチオフェンの赤外分光スペクトルを示す図、第5図はターチオフェンの赤外分光スペクトルを示す図、第6図はクオターチオフェンの

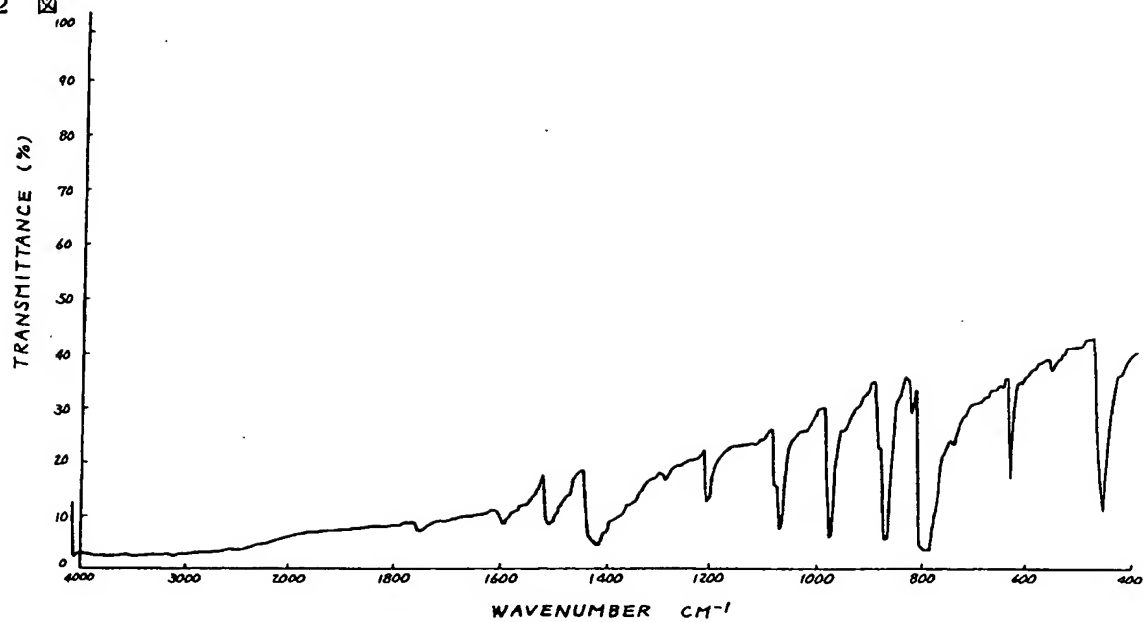
赤外分光スペクトルを示す図、第7図はクインキチオフェンの赤外分光スペクトルを示す図である。

代理人の氏名、弁理士 栗野重孝 ほか1名

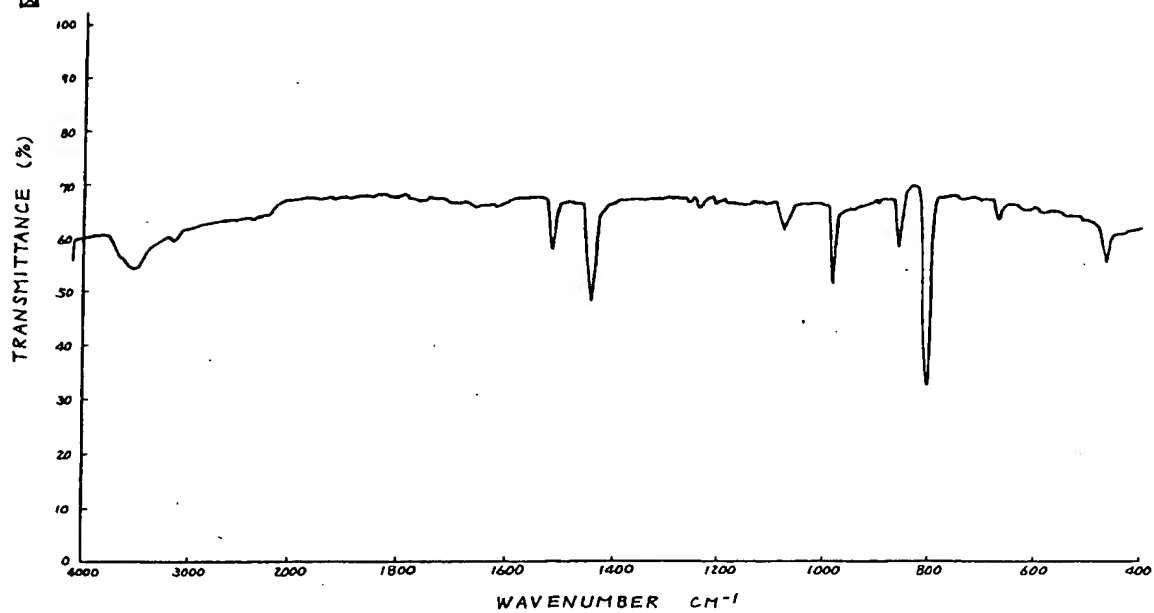
第 1 図

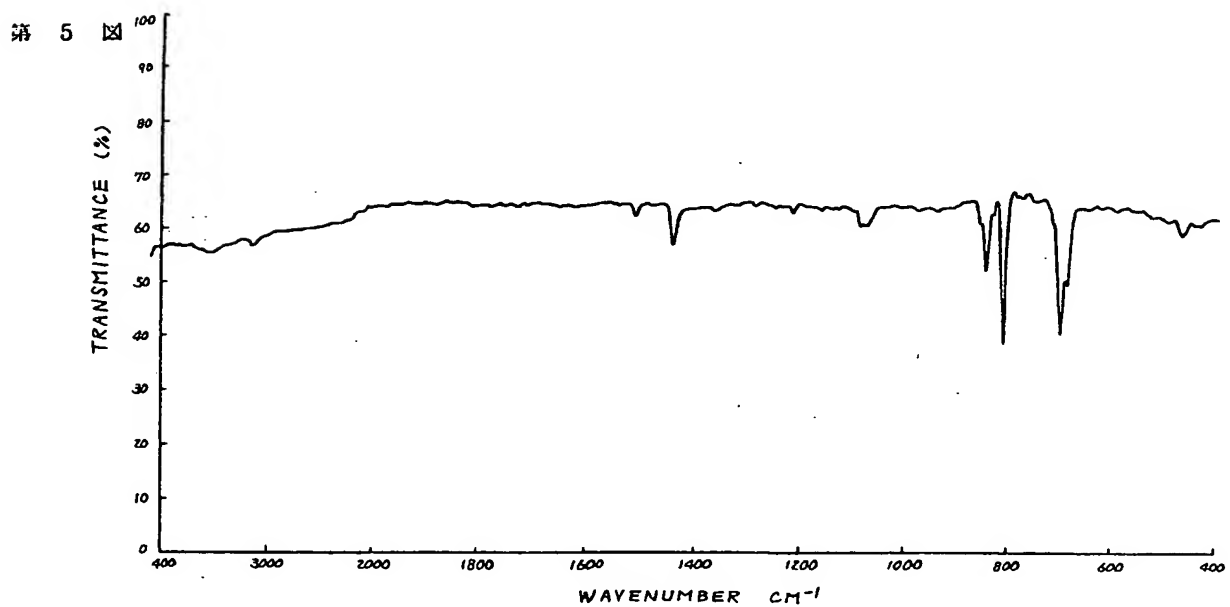
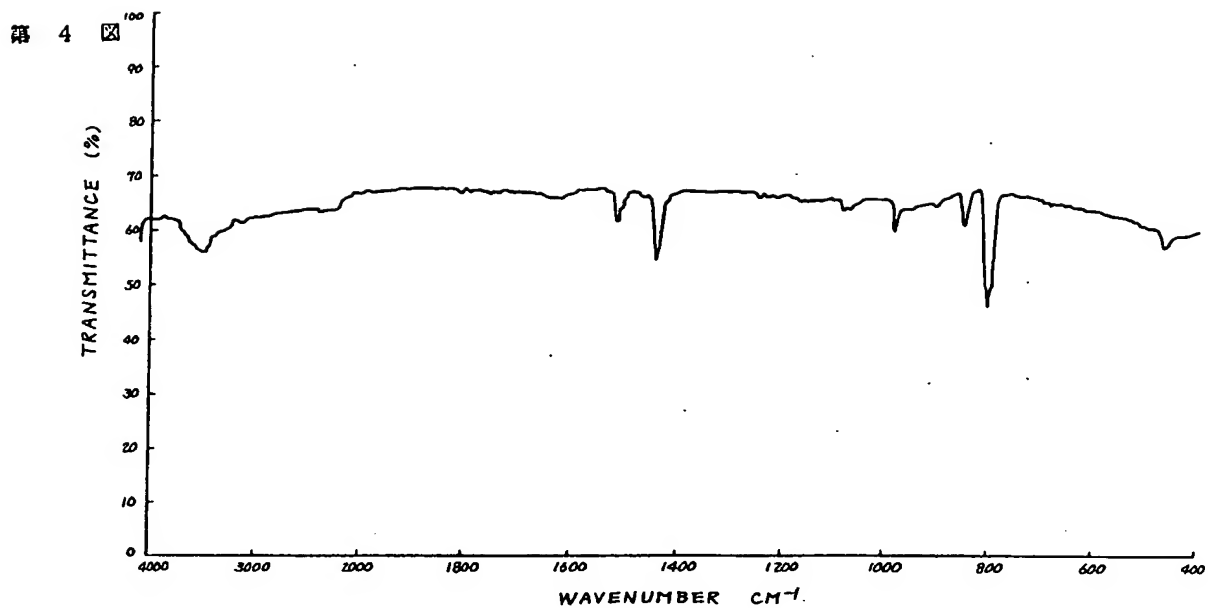


第 2 図

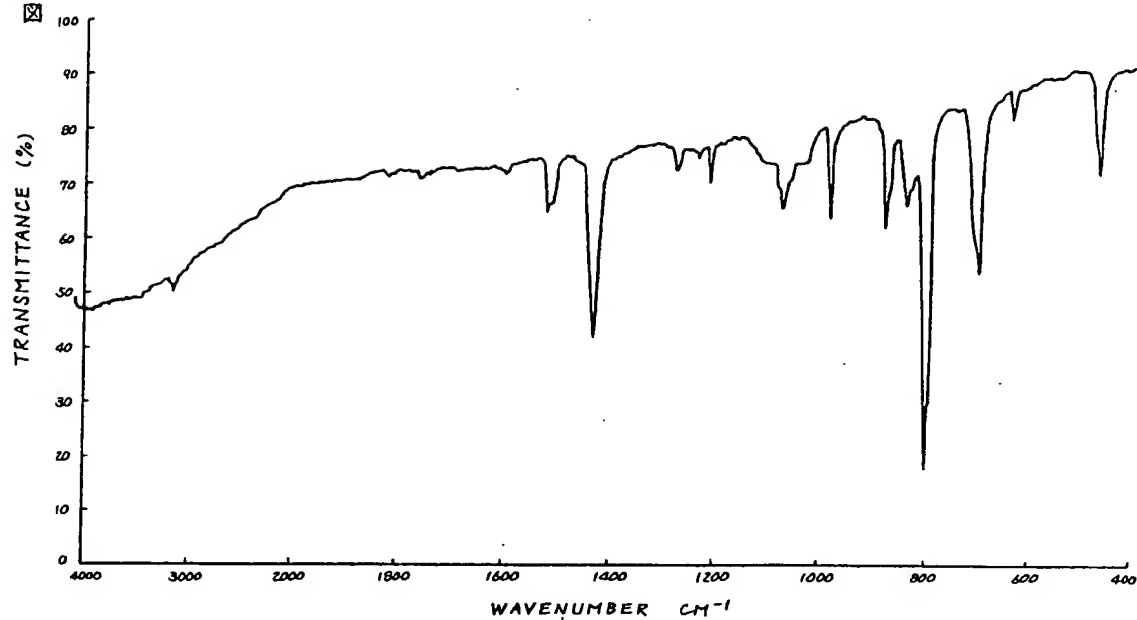


第 3 図





第 6 図



第 7 図

